

PT

JHh-SCT-21 US

⑩ 日本国特許庁 (J.P.)

⑪ 特許出願公開 昭61-132536

⑫ 公開特許公報 (A)

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月20日

④ Int.Cl.

C 03 C 3/091  
3/097  
4/00  
1/03

識別記号

厅内整理番号

6674-4G  
6674-4G  
6674-4G  
7216-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 5 頁)

// H 05 K

④ 発明の名称 ガラス組成物

② 特願 昭59-254819

② 出願 昭59(1984)12月1日

② 発明者 平田 千代磨 京都府綾喜郡田辺町大字東小字西神屋154番地9号

長岡市長岡2丁目3番27号

② 発明者 佐々木 孝之 大津市晴嵐2丁目7番1号

① 出願人 日本電気硝子株式会社

AL

## 明細書

## 1. 発明の名称

ガラス組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 並点が 650°C 以上であり、重量百分率で

SiO <sub>2</sub>	54~60%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14~18%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2~7%	MgO	6.5~12%
CaO	5~9%	ZnO	0~3%
BaO	2~8%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0~3%
TiO <sub>2</sub>	0~3%		

の組成を有することを特徴とするガラス組成物。

(2) 並点が 650°C 以上であり、重量百分率で

SiO <sub>2</sub>	54~57%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15~17%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4~7%	MgO	6.5~9%
CaO	7~9%	ZnO	0~3%
BaO	3~7%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0~3%
TiO <sub>2</sub>	0~3%		

の組成を有し、(MgO + CaO)/SiO<sub>2</sub> = 0.26~0.32、

MgO/CaO = 0.72~1.10 であることを特徴とする  
特許請求の範囲(1)に記載のガラス組成物

(3) 並点が 670°C 以上であり、重量百分率で

SiO <sub>2</sub>	54.5~56.5%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16~17%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5~6.5%	MgO	7~8.5%
CaO	7~9%	ZnO	1~3%
BaO	3~7%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0~2%
TiO <sub>2</sub>	0~2%		

の組成を有し、(MgO + CaO)/SiO<sub>2</sub> = 0.26~0.32、  
MgO/CaO = 0.80~1.00 であることを特徴とする  
特許請求の範囲(1)に記載のガラス組成物。

(4) 実質的にアルカリ金属酸化物及び酸化鉛を  
含有しない特許請求の範囲(1)乃至(3)に記載の  
ガラス組成物。

(5) 各種基板用ガラスとして用いられる特許請  
求の範囲(1)乃至(3)に記載のガラス組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、並点が 650°C 以上、好みしくは  
670°C 以上で、アルカリ金属酸化物及び酸化

10/19/01 from  
SCT-20-US

鉛を含有しないガラス組成物に関し、溶融性・耐酸性に優れ、大量生産が可能で安価な各種基板用ガラスとして特に有用なガラス組成物に関するものである。

#### 従来技術

近年、電子工業の発展に伴ない、同分野において透明基板としてソーダ石灰ガラスや石英ガラス等種々の材質のガラスが使用されているが、これらの基板ガラスは、例えば透明導電膜、フォトリジスト膜、クロム膜、更には各種半導体物質等の成膜、熱処理、エッチング等の処理が施されるため、かなり苛酷な条件下に置かれる。とりわけ熱処理の温度は、成膜される物質の特性を左右する因子である場合が多く、温度条件は特に限定される。

ソーダ石灰ガラスあるいは硬質耐塗酸ガラス等といったガラスは、歪点が450～550°Cであり、これらのガラスを歪点より高い温度で熱処理すると軟化変形してしまい基板用ガラスとしての役目

歪点は650～700°Cで、主としてタンクステン一ハロゲン電球用として、あるいは一部基板用として用いられている。

しかしながら、タンクステン一ハロゲン電球用として用いる場合、歪点の要求が700°Cを超えるものが多く、そのためガラスの高温粘度が硬く、溶融性に乏しいために溶融欠陥の少ないガラスを得ることは難しい。また歪点が700°C以下のものについても、管ガラスに成型するため液相温度と粘度との好ましい関係が必要であること、及びモリブデン線を封入するためにそれに適合した熱膨脹係数が必要であること等の理由により組成上の制約があり、そのため溶融性が悪くなりがちである。

基板用として用いる場合は、歪点の要求が650°C前後のものが多く、その点では満足するものであるが、この用途における従来のほとんどのガラスはアルカリ金属酸化物を含有していたり、溶融性を高めるためにガラス溶融時及びガラス使用時に鉛焼、公害面で悪影響を及ぼす強化鉛を含

を果たさなくなるため、熱処理温度が歪点以下の場合にしか使用できない。

しかしながら薄膜トランジスタを利用したドットマトリクス型液晶等の平面ディスプレイは、その多くが600°C以上の温度で熱処理され、またこのような用途の場合、ガラス中にアルカリ金属酸化物が含有されていると熱処理中にアルカリイオンが成膜された半導体物質あるいは透明導電膜側に拡散し、特性上の劣化をまねくため、歪点が650°C以上、好ましくは670°C以上と高く、アルカリ金属酸化物を含有しないガラスが求められてきた。

これらの要求を満足するガラスとして、一部利用されているものとして石英ガラスがある。石英ガラスは歪点が1000°C以上と高く、アルカリ金属酸化物を含有しないため、前記の要求を満足するものであるが、コストが高いという難点がある。

石英ガラス以外にも歪点が高く、アルカリ金属酸化物の含有量の少ないガラスとして、アルミニシリケート系のガラスがある。この系のガラスの

有していた。また、ガラス自体の耐酸性に組成的に配慮が施されていないため、基板上の膜をエッチング処理する際にガラス表面の劣化を起すものもあった。

更には、これらのガラスのはほとんどが液相温度が高く、その温度でのガラスの粘度が10<sup>40</sup>ボイズ以下の失透性に富んだガラスであるため、溶融及び成型上の制約が大きく、大型のタンク炉において大量生産するのが難しく、事実上高価なガラスとなっている。

#### 発明の目的

本発明は、以上の問題を解決するために、600～650°C以上の基板用ガラスに対する熱処理に耐えうるよう歪点が650°C以上、好ましくは670°C以上の歪点を有し、成膜された半導体物質膜あるいは透明導電膜を劣化するアルカリ金属酸化物を実質的に含有せず、ガラス溶融時及び使用時に環境面で問題となる強化鉛を含有せず、各種エッチング処理にも耐えうる耐酸性を有し、

透明基板ガラスとして好ましくない浴融欠陥を発生しにくいような浴融性に優れた高温粘度の軟かいガラスであり、具体的にはガラスの $10^{2.5}$ ボイズの粘度を有する温度が $1400^{\circ}\text{C}$ 以下であり、液相温度における粘度が $10^{4.0}$ ボイズ以上であって、耐失透性に優れ、安価に大量生産できる基板用ガラスを供することを目的としている。

#### 発明の構成

本発明のガラス組成物は、垂点が $650^{\circ}\text{C}$ 以上であり、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  54~60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14~18%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2~7%、 $\text{MgO}$  6.5~12%、 $\text{CaO}$  5~9%、 $\text{ZnO}$  0~3%、 $\text{BaO}$  2~8%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~3%、 $\text{TiO}_2$  0~3%の組成を有することを特徴とする。

本発明のガラス組成物は、好ましくは、垂点が $650^{\circ}\text{C}$ 以上であり、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  54~57%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  15~17%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  4~7%、 $\text{MgO}$  6.5~9%、 $\text{CaO}$  7~9%、 $\text{ZnO}$  0~3%、 $\text{BaO}$  3~7%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~3%、 $\text{TiO}_2$  0~3%、の組成を有し、 $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2 = 0.26 \sim 0.32$ 、 $\text{MgO}/\text{CaO} = 0.72 \sim 1.10$ であるこ

とを特徴とする。

垂点が $650^{\circ}\text{C}$ 以上であり、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  54~57%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  15~17%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  4~7%、 $\text{MgO}$  6.5~9%、 $\text{CaO}$  7~9%、 $\text{ZnO}$  0~3%、 $\text{BaO}$  3~7%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~3%、 $\text{TiO}_2$  0~3%の組成を有することを特徴とする。

$\text{B}_2\text{O}_3$ は、高温粘度を下げ、浴融性を改善すると共に、耐失透性を悪化させない成分として添加されるもので、その含量は、2~7重量%、好ましくは4~7重量%、さらに好ましくは4.5~6.5重量%である。2重量%より少ない場合は、上記の効果を得られず、7重量%より多い場合は、垂点が低くなる。

$\text{MgO}$ 及び $\text{CaO}$ は、液相温度に大きく影響を与える成分であり、 $\text{MgO}$ 含量は6.5~12重量%、好ましくは6.5~9重量%、さらに好ましくは7~8.5重量%であり、 $\text{CaO}$ 含量は5~9重量%、好ましくは7~9重量%である。 $\text{MgO}$ 含量が6.5重量%、 $\text{CaO}$ 含量が5重量%より少ない場合は、液相温度を上げると共に高温粘度を低くしてしまう。 $\text{MgO}$ 及び $\text{CaO}$ 含量が9重量%より多い場合は、液相温

度を上げると共に垂点を下げてしまう。

本発明のガラス組成物は、さらに好ましくは垂点が $670^{\circ}\text{C}$ 以上であり、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  54.5~56.5%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  16~17%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  4.5~6.5%、 $\text{MgO}$  7~8.5%、 $\text{CaO}$  7~8%、 $\text{ZnO}$  1~3%、 $\text{BaO}$  3~7%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~2%、 $\text{TiO}_2$  0~2%の組成を有し、 $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2 = 0.26 \sim 0.32$ 、 $\text{MgO}/\text{CaO} = 0.72 \sim 1.10$ であることを特徴とする。

更に本発明のガラス組成物は、実質的にアルカリ金属酸化物及び酸化鉛を含有しないことを特徴とする。

以下に本発明のガラス組成物の限定理由について説明する。

本発明のガラス組成物の $\text{SiO}_2$ 含量は、54~60重量%、好ましくは54~57重量%、さらに好ましくは54.5~56.5重量%である。54重量%より少ない場合は、垂点が低くなりすぎ、60重量%より多い場合は、浴融性が悪くなると共に液相温度が著しく上昇する。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ と共に液相温度に影響

度を上げると共に垂点を下げてしまう。

$\text{ZnO}$ は、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MgO}$ の一部と置換することによって耐酸性を著しく改善すると共に液相温度に大きな影響を与えて浴融性を良くする効果を有し、その含量は、0~3重量%、より好ましくは1~3重量%である。3重量%より多い場合は、耐酸性の改善効果が小さくなり、垂点が低くなりすぎる。

$\text{BaO}$ は、液相温度を調節するのに重要な成分であり、その含量は、2~8重量%、好ましくは3~7重量%である。2重量%より少ない場合は、液相温度を著しく上昇させ、8重量%より多い場合は、耐酸性を悪化させる。

$\text{P}_2\text{O}_5$ は、ガラス融液の酸性度を上げて酸性耐火物の侵食を緩和する効果を有する成分で、その含量は0~3重量%、より好ましくは0~2重量%である。3重量%より多い場合は、液相温度を著しく上昇させる。

$\text{TiO}_2$ は、ガラスの浴融性を改善する効果を有する成分で、その含量は0~3重量%、より好まし

くは0~2重量%である。3重量%より多い場合は、ガラスを著しく着色すると共に歪点を低下させる。

上記成分以外にも本発明の特徴となるガラス特性が損なわれない限り、SrO、ZrO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Fe、Cl<sub>2</sub>等の成分を各々1重量%まで添加することができる。

また本発明は、好みしくは(MgO+CaO)/SiO<sub>2</sub>を0.26~0.32、MgO/CaOを0.72~1.10、より好みしくは0.80~1.00に限定することを特徴とする。

(MgO+CaO)/SiO<sub>2</sub>が0.26より小さい場合は、耐酸性が悪くなると共に液相温度も上昇し、0.32より大きい場合は、液相温度が著しく高くなる。

MgO/CaOが0.72より小さい場合、1.10より大きい場合は、液相温度が著しく高くなる。

更に本発明は、上記のようにガラス組成物の各成分を限定する以外に、アルカリ金属酸化物及び酸化鉛を実質的に含有しないことを特徴としている。

#### 実施例

次に、本発明のガラス組成物の実施例を示す。

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成										
SiO <sub>2</sub>	56.7	56.7	55.7	55.7	54.3	56.2	55.4	54.1	54.7	54.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.5	16.5	16.5	16.5	16.3	16.5	17.0	16.2	16.5	16.2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	6.0	6.0	5.0	6.7	6.0	5.0	5.0	5.0	4.9
MgO	8.6	6.6	8.6	7.6	7.6	7.0	7.0	7.4	7.6	7.6
CaO	9.0	9.0	8.0	8.0	7.9	8.0	8.3	8.0	8.0	8.8
ZnO	—	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
BaO	5.0	6.0	3.0	5.0	6.0	4.0	5.0	6.0	6.0	4.9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—	2.0	1.0	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
歪点 (℃)	680	670	670	670	660	670	670	670	670	660
102.5ボイズの粘度を示す温度(℃)	1390	1380	1400	1380	1400	1400	1380	1400	1370	1370
液相温度(℃)	1150	1120	1110	1110	1110	1130	1110	1130	1100	1100
相温度における粘度	10 <sup>4.1</sup>	10 <sup>4.4</sup>	10 <sup>4.3</sup>	10 <sup>4.6</sup>	10 <sup>4.4</sup>	10 <sup>4.3</sup>	10 <sup>4.6</sup>	10 <sup>4.2</sup>	10 <sup>4.4</sup>	10 <sup>4.0</sup>
耐酸性	4	4	5	6	3	5	4	4	4	4

表のNo.1~10のガラス試料は、次のように調製した。

試料No.1~10の各ガラス組成になるように調合した原料バッチを白金ルツボ内で1550℃にて16時間浴融した後、カーボン板上に流し出して板状に成形した。このようにして得られた板状ガラスを使って次の方法にて各特性を測定した。歪点は、ASTM C-336によって、また10<sup>2.5</sup>ボイズのガラス粘度の特性は白金珠引き上げ法によって測定した。液相温度は295~495℃のガラス粒子を白金ポートに入れ、温度勾配炉で16時間保持した後、結晶が析出した上限の温度を読みとった。耐酸性は、鏡面研磨したガラスを80℃10容量%塩酸水溶液に3時間浸没し、ガラス表面の荒れ状態を5段階評価で判定した。評価点の大きい方が耐酸性が良い。

この結果、得られたガラスは、歪点が660℃以上と高く、液相温度における粘度も10<sup>4.0</sup>ボイズ以上であり、耐酸性、浴融性にも優れていた。

発明の効果

以上のように本発明のガラス組成物は、600℃以上の熱処理に耐え、成膜された半導体物質膜や透明導電膜を劣化するアルカリ金属酸化物あるいは環境面で問題となる酸化鉛を含有せず、耐酸性、耐熱性、耐失透性に優れている上、大量生産ができるもので、各種基板用ガラスを始め、広範な用途に利用できる。

特許出願人　日本電気硝子株式会社

代表者　長崎　第一

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**